

СПЕЦИФІКА КАТОДНОЇ ПОВЕДІНКИ ЗАЛІЗА (III)

Каракуркчі Г. В., Мирна Т. Ю., Ільяшенко Т. О.

Факультет військової підготовки Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"

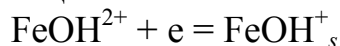
anyutikukr@gmail.com

Робота присвячена дослідженню кінетики та механізму процесу катодного відновлення заліза (III), що може скласти підґрунтя для розробки стабільного екологічного електроліту для одержання подвійних і потрійних сплавів заліза з молібденом і вольфрамом.

Дослідження проводили на спеціально виготовлених електродах з робочою площею заліза $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ у розчині заліза (III) сульфату при концентрації Fe^{3+} 0,004...0,04 моль/дм³ на фоні 1М Na_2SO_4 . Дослідження проводили в скляній комірці за трьохелектродною схемою з використанням хлоридсрібного електроду порівняння. Потенціометричні вимірювання проводили із застосуванням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу варіюванні в інтервалі $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$.

Схильність заліза до гідролізу зумовлює досить складну поведінку системи $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$, яка суттєво залежить від рН робочого розчину та вихідної концентрації іонів Fe^{3+} . З концентраційно-логарифмічної діаграми для гетерогенної системи $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) видно, що при рН=2,5 у розчині переважно існують іони Fe^{3+} і FeOH^{2+} . Визначення кількісного вмісту цих іонних форм з урахуванням іонних рівноваг і констант гідролізу показало, що при вихідній концентрації Fe^{3+} 0,04 моль/дм³ концентрація FeOH^{2+} складає 40%. Зі зменшенням концентрації Fe^{3+} ступінь гідролізу збільшується, відповідно вміст іонів FeOH^{2+} зростає і становить 80% від вихідної концентрації іонів заліза (III). Очевидно, що відновлення заліза (III) відбувається одночасно з декількох іонних форм, які існують у розчині, при цьому внесок кожної з них в загальний процес залежить від вихідної концентрації заліза (III) та рН робочого розчину.

Отримані результати вольтамперометричних досліджень цілком підтверджують робочу гіпотезу. Так, поляризаційні залежності катодного відновлення заліза (III) мають дві хвилі, які відзеркалюють двостадійність процесу (рис. 2). При зменшенні концентрації іонів заліза (III) вдвічі відбувається зсув потенціалу початку хвилі в катодну область, густина струму при цьому зменшується в 2,5 рази, а хвиля стає більш пологою. Це свідчить про адсорбцію реагенту на поверхні катоду та збільшення внеску в загальний катодний процес наступної реакції:



Розраховані характеристичні критерії електрохімічної реакції, зокрема, критерій Семерано X_s , що дорівнює 0,5, та $X_c=1$ свідчать про гальмування стадії розряду. Водночас, при збільшенні швидкості розгортки потенціалу в інтервалі

потенціалів першої хвилі $X_S=0,13$, що відповідає наступної хімічної стадії, яка має каталітичний ефект для другої стадії відновлення заліза. Характер залежності потенціалу піку від швидкості розгортки потенціалу також підтверджує присутність кінетичної складової катодного процесу.

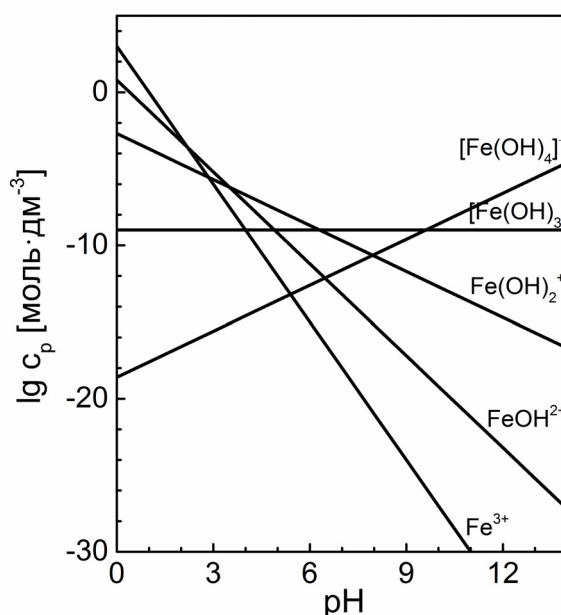


Рис. 1. Концентраційно-логіфімічна діаграма гетерогенної системи $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$

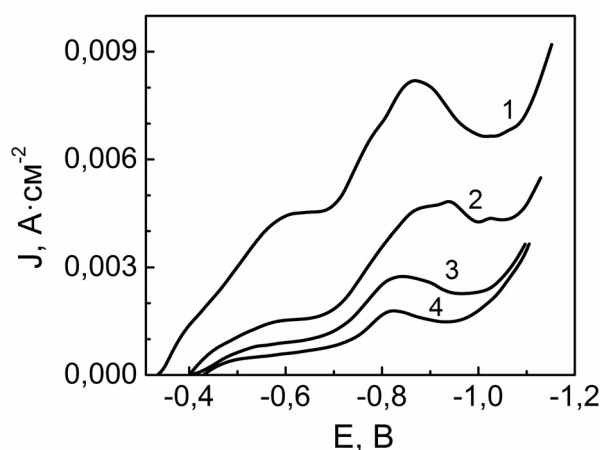


Рис. 2 Поляризаційні залежності електрохімічного відновлення заліза у розчині $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на фоні $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$; $c(\text{Fe}^{3+})$, моль/дм³: 0,04 (1); 0,02 (2); 0,01 (3); 0,004 (4).

За результатами вольтамперометричних досліджень можна вважати, що електрохімічна реакція відновлення заліза (III) лімітується стадією перенесення заряду, визначається адсорбцією іонів FeOH^{2+} на поверхні електроду, хімічною стадією дисоціації іонів FeOH^{2+} та може бути представлена наступними стадіями:

